



SUGHRUE MION, PLLC

2100 Pennsylvania Avenue, NW  
Washington, DC 20037-3213

T 202.293.7060  
F 202.293.7860

www.sughrue.com

Darryl Mexic  
T 202-663-7909  
dmexic@sughrue.com

February 14, 2002

BOX PATENT APPLICATION  
Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231



Re: Application of Toru KIMURA, Tsuyoshi HIROKAWA and Toru YAMAZAKI  
METHOD OF TREATING AN ACID TREATMENT SOLUTION, DEVICE  
FOR TREATING THE SOLUTION, AND METHOD OF FABRICATING A  
SUPPORT FOR A PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE  
**Assignee: FUJI PHOTO FILM CO., LTD.**  
Our Ref. Q67112

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above comprising forty (40) sheets of the  
specification, including the claims and abstract and three (3) sheets of drawings. **The requisite  
U.S. Government Filing Fee, executed Declaration and Power of Attorney and Assignment  
will be submitted at a later date.**

The Government filing fee is calculated as follows:

Total claims	20 - 20	=		x	\$18.00	=	\$0.00
Independent claims	3 - 3	=		x	\$84.00	=	\$0.00
Base Fee							\$740.00
<b>TOTAL FEE</b>							<b>\$740.00</b>

Priority is claimed from:

Country

Application No

Filing Date

Japan

2001-38159

February 15, 2001

The priority document is enclosed herewith.

Respectfully submitted,  
SUGHRUE MION, PLLC  
Attorneys for Applicant

By: Peter M. L. Khan Reg No. 38,531  
Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

DM/plr

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-038159

出 願 人

Applicant(s):

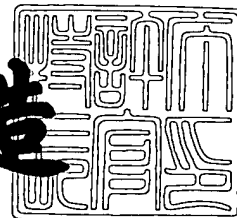
富士写真フイルム株式会社



2001年 9月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3087558

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00690

【提出日】 平成13年 2月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41N 3/04

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 木村 徹

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 廣川 強

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山崎 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸性処理液の処理方法、酸性処理液の処理装置、および平版印刷版用支持体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硝酸および塩酸の少なくとも一方、および非アルカリ性金属イオンを含有する酸性処理液に、前記非アルカリ性金属イオンの含有量に対応する量の硫酸を添加し、前記非アルカリ性金属の硫酸塩を生成させる硫酸添加工程と、

前記硫酸添加工程において硫酸を添加した前記酸性処理液から、前記硫酸塩を分離し、残りの酸性処理液を回収する酸性処理液回収工程とを有することを特徴とする酸性処理液の処理方法。

【請求項 2】 前記酸性処理液回収工程においては、イオン交換膜を用いた電気透析法により前記硫酸塩を分離する請求項 1 に記載の酸性処理液の処理方法。

【請求項 3】 前記酸性処理液回収工程においては、前記イオン交換膜として陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を用いる請求項 2 に記載の酸性処理液の処理方法。

【請求項 4】 前記非アルカリ性金属はアルミニウムである請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の酸性処理液の処理方法。

【請求項 5】 前記酸性処理液は、アルミニウム板を電解粗面化する電解粗面化工程を有する平版印刷版用支持体の製造方法において、前記電解粗面化工程で使用された酸性電解液である請求項 4 に記載の酸性処理液の処理方法。

【請求項 6】 硝酸および塩酸の少なくとも一方、および前記非アルカリ性金属イオンを含有する酸性処理液に、前記非アルカリ性金属イオンの含有量に対応する量の硫酸を添加して前記非アルカリ性金属の硫酸塩を生成させる硫酸添加装置と、

前記硫酸添加装置において硫酸を添加した酸性処理液から前記硫酸塩を分離し、残りの酸性処理液を回収する酸性処理液回収装置とを有することを特徴とする酸性処理液の処理装置。

【請求項 7】 硝酸およびアルミニウムを含有する酸性電解液中でアルミニウム板を交流電解槽中で交流電気分解して粗面化する電解粗面化工程を有してなり、

前記電解粗面化工程は、

前記交流電解槽中の酸性電解液の少なくとも一部を前記交流電解槽外に取り出す酸性電解液取出し工程と、

前記酸性電解液取出し工程で取り出された前記酸性電解液に、アルミニウムイオンの含有量に対応する量の硫酸を添加して硫酸アルミニウムを生成させる硫酸添加工程と、

前記硫酸添加工程において硫酸を添加した前記酸性電解液から、硫酸アルミニウムを分離し、残りの酸性電解液を回収して前記交流電解槽に戻す酸性電解液回収工程と

を有することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸性処理液の処理方法および処理装置に関し、特に、アルミニウムウェブの表面を電解粗面化して平版印刷版用支持体を製造する際に排出された酸性電解液の回収・再利用に好適に適用できる酸性処理液の処理方法および処理装置に関する。

【0002】

本発明は、更に、平版印刷版用支持体の製造方法に関し、特に、アルミニウム板を電解粗面化する電解粗面化工程を有し、前記電解粗面化工程において排出された酸性電解液の処理に前記酸性処理液の処理方法を適用した平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

平版印刷版用支持体を製造する際の電解粗面化工程においては、硝酸、塩酸などの強酸を配合した酸性電解液が収容された交流電解槽にアルミニウムのウェブ

を連続的に通過させつつ、交流電解を行なっている。前記電解粗面化工程においては、前記酸性電解液中のアルミニウムイオンの濃度が変化すると、得られる平版印刷版用支持体の表面の形態も大きく変化するので、前記酸性電解液中のアルミニウムイオンの濃度を一定に保持することが、品質の安定した平版印刷版用支持体を得る上で極めて重要である。

## 【0004】

前記酸性電解液中のアルミニウムイオンの濃度を一定に保持する方法としては、従来、前記酸性電解液に希釈水および硝酸を添加することが一般的に行なわれてきた。

## 【0005】

しかし、前記方法においては、廃液として排出される前記酸性電解液の量が増加し、それに伴って廃液処理負荷も増加するという問題があった。

## 【0006】

また、硝酸の消費量も増大するという問題があった。

## 【0007】

前記問題を解決する方法として、前記酸性電解液を電気透析してアルミニウムイオンを除去し、残った硝酸を再利用することが考えられる。

## 【0008】

前記方法として、従来、前記酸性電解液をそのまま電気透析してアルミニウムイオンを除去する方法が検討された。

## 【0009】

しかし、前記方法は、硝酸回収率が低く、硝酸の使用量を削減する効果が少ないという問題があった。

## 【0010】

本発明は、上記事実を考慮し、アルミニウムイオンなどの金属イオンを効果的に除去でき、しかも硝酸の使用量を大幅に削減できる酸性処理液の処理方法、前記処理方法の実施に使用される処理装置、および電解粗面化工程を有し、前記電解粗面化工程において前記酸性処理液の処理方法を適用して酸性電解液の再利用を図ることにより、廃液の排出量および硝酸の使用量を大幅に削減できる平版印

刷版用支持体の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、硝酸および塩酸の少なくとも一方、および非アルカリ性金属イオンを含有する酸性処理液に、前記非アルカリ性金属イオンの含有量に対応する量の硫酸を添加し、前記非アルカリ性金属の硫酸塩を生成させる硫酸添加工程と、前記硫酸添加工程において硫酸を添加した前記酸性処理液から、前記硫酸塩を分離し、残りの酸性処理液を回収する酸性処理液回収工程とを有することを特徴とする酸性処理液の処理方法である。

【0012】

前記酸性処理液の処理方法において処理対象とする酸性処理液としては、酸成分として硝酸および／または塩酸を含有し、金属の表面処理または洗浄に使用されたものが挙げられる。

【0013】

前記酸性処理液の処理方法においては、前記酸性処理液に含まれるアルミニウムイオンなどの非アルカリ性金属イオンの含有量に対応した硫酸を添加して前記非アルカリ性金属イオンを硫酸塩として除去しているから、硝酸などの酸成分を高濃度で回収できる。ここで、非アルカリ性金属イオンの含有量は、非アルカリ性金属イオンの濃度であってもよく、前記酸性処理液全体に含まれる非アルカリ性金属イオンの量であってもよい。

【0014】

更に、前記酸性処理液回収工程において生成する硫酸塩は、硫酸アルミニウムなどのように有用なものが多いため、外販できる場合が多く、また、前記硫酸塩を分離した残りの酸性処理液は、金属の表面処理または洗浄に再利用できる。したがって、前記酸性処理液の処理方法においては、廃棄物は殆ど生成しない。

【0015】

請求項2に記載の発明は、前記酸性処理液回収工程において、イオン交換膜を用いた電気透析法により前記硫酸塩を分離する酸性処理液の処理方法である。

【0016】



前記酸性処理液の処理方法においては、前記硫酸塩を電気透析により除去しているから、ランニングコストが安く、硝酸などを特に高濃度で回収できる。

【 0 0 1 7 】

請求項 3 に記載の発明は、前記酸性処理液回収工程において、前記イオン交換膜として陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を用いる酸性処理液の処理方法に関する。

【 0 0 1 8 】

前記酸性処理液の処理方法においては、イオン交換膜として通常の陽イオン交換膜および陰イオン交換膜を使用でき、バイポーラ膜など特殊なイオン交換膜を使用する必要がない。

【 0 0 1 9 】

請求項 4 に記載の発明は、前記非アルカリ性金属がアルミニウムである酸性処理液の処理方法である。

【 0 0 2 0 】

前記酸性処理液の処理方法においては、酸性処理液回収工程において硫酸アルミニウムが回収される。硫酸アルミニウムは、種々の用途を有する。

【 0 0 2 1 】

したがって、前記酸性処理液の処理方法によれば、酸性処理液を再生だけでなく、酸性処理液中のアルミニウムも有価物として回収できる。

【 0 0 2 2 】

請求項 5 に記載の発明は、前記酸性処理液が、アルミニウム板を粗面化する平版印刷版用支持体の製造方法の 1 工程である電解粗面化工程で使用された酸性電解液である酸性処理液の処理方法である。

【 0 0 2 3 】

前記酸性処理液の処理方法によれば、前記電解粗面化工程における酸性電解液の使用量を大幅に低減できる。

【 0 0 2 4 】

請求項 6 に記載の発明は、硝酸および塩酸の少なくとも一方、および前記非アルカリ性金属イオンを含有する酸性処理液に、前記非アルカリ性金属イオンの含

有量に対応する量の硫酸を添加して前記非アルカリ性金属の硫酸塩を生成させる硫酸添加装置と、前記硫酸添加装置において硫酸を添加した酸性処理液から前記硫酸塩を分離し、残りの酸性処理液を回収する酸性処理液回収装置とを有することを特徴とする酸性処理液の処理装置である。

## 【0025】

前記酸性処理液の処理装置は、前記酸性処理液の処理方法の実施に好適に使用できる。

## 【0026】

請求項7に記載の発明は、硝酸およびアルミニウムを含有する酸性電解液中でアルミニウム板を交流電解槽中で交流電気分解して粗面化する電解粗面化工程を有してなり、前記電解粗面化工程が、前記交流電解槽中の酸性電解液の少なくとも一部を前記交流電解槽外に取り出す酸性電解液取出し工程と、前記酸性電解液取出し工程で取り出された前記酸性電解液に、アルミニウムイオンの含有量に対応する量の硫酸を添加して硫酸アルミニウム生成させる硫酸添加工程と、前記硫酸添加工程において硫酸を添加した前記酸性電解液から、硫酸アルミニウムを分離し、残りの酸性電解液を回収して前記交流電解槽に戻す酸性電解液回収工程とを有することを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

## 【0027】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、交流電解槽外に取り出した酸性電解液を、硫酸アルミニウムを除去してから前記交流電解槽に戻しているから、外部に排出される酸性電解液は殆どない。

## 【0028】

したがって、廃液処理負荷および硝酸の使用量の何れも大幅に低減されるから、表面処理コストも低減できる。

## 【0029】

## 【発明の実施の形態】

前述のように、本発明に係る酸性処理液の処理方法は、酸性処理液に、前記酸性処理液中の非アルカリ性金属イオンの含有量に見合った量の硫酸を添加する硫酸添加工程と、硫酸を添加した前記酸性処理液から、前記硫酸添加工程で生成し

た硫酸塩を分離し、残余の酸性処理液を回収する酸性処理液回収工程とを有する。

【0030】

前記酸性処理液は、前述のように、硝酸および塩酸の少なくとも一方と非アルカリ性金属とを含有する。

【0031】

非アルカリ性金属としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の何れにも属しない金属が挙げられ、具体的には、アルミニウムのような3B族に属する典型金属、および鉄、ニッケル、クロム、チタン、銅、銀などの遷移金属が挙げられる。

【0032】

前記酸性処理液には、硝酸および塩酸以外の酸が配合されていてもよい。このような酸性処理液としては、金属の表面処理に使用された表面処理液および金属の洗浄に使用された金属洗浄液が挙げられる。前記表面処理液としては、具体的には、平版印刷版用支持体の製造工程における電解粗面化工程において循環使用される酸性電解液などが挙げられる。

【0033】

前記酸性電解液においては、酸成分として主に硝酸が用いられている。非アルカリ性金属としては、主にアルミニウムを含有している。

【0034】

前記表面処理液としては、他に、アルミニウム製品のアルマイト処理などの表面処理工程に使用されたアルマイト処理液などが挙げられる。

【0035】

前記金属洗浄液としては、ピッキング液が挙げられ、前記ピッキング液としては、たとえば酸成分として主に塩酸を含有し、鉄製品の錆落としおよび脱脂に使用されるもの、および硝酸および弗酸を含有し、ステンレス製品の汚れ落としなどに使用されるものが挙げられる。前記ピッキング液に含まれる非アルカリ性金属としては、鉄、クロム、およびニッケルなどが挙げられる。前記金属洗浄液としては、また、アルミニウム製品の表面の洗浄に使用されたアルミニウム

用酸性洗浄液なども挙げられる。

【0036】

硫酸添加工程において前記酸性処理液に添加される硫酸は、濃硫酸であっても希硫酸であっても良いが、安全性の上からは希硫酸が好ましい。また、硫酸は、前記酸性処理液中の非アルカリ性金属に対して、ほぼ当量になるように添加される。

【0037】

酸性処理液回収工程において、前記酸性処理液から、前記非アルカリ性金属の硫酸塩を分離する方法としては、例えば、イオン交換膜を用いた電気透析法、および半透膜を用いた拡散透析法などが挙げられるが、硝酸および／または塩酸を高濃度で含有する酸性処理液が容易に回収できる点から、イオン交換膜を用いた電気透析法が好ましい。

【0038】

前記電気透析法に使用される電気透析槽の一例を図1に示す。

【0039】

電気透析槽2は、全体として横長な直方体状に形成され、幅方向に沿った側壁面の一方の近傍に設けられた陽極4と、前記側壁面の他方の近傍に設けられた陰極6とを備える。

【0040】

電気透析槽2内部における陽極4と陰極6との間には、陰イオン交換膜 $A_2$ 、 $A_4$ 、および $A_6$ と、陽イオン交換膜 $C_2$ 、 $C_4$ 、および $C_6$ とが交互に、しかも互いに平行に配置され、電気透析槽2の内部を7個の小室8A～8Gに区分している。なお、陰イオン交換膜 $A_2$ 、 $A_4$ 、 $A_6$ は、小室8B、8D、8Fにおける陽極4側に位置し、陽イオン交換膜 $C_2$ 、 $C_4$ 、 $C_6$ は、小室8B、8D、8Fにおける陰極6側に位置している。ここで、小室8Aは、内部に陽極4を有する区画であり、小室8Gは、内部に陰極6を有する区画である。

【0041】

酸性処理液は、硫酸添加工程において硫酸を添加された後に、図1に示すように小室8B、8D、および8Fに供給される。一方、小室8A、8C、8E、お

よび 8 G には、水、希硝酸、または希塩酸が供給される。

【0042】

前記酸性処理液に含まれる陽イオンおよび陰イオンのうち、陰イオン交換膜 A<sub>2</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>6</sub> を通過できる硝酸イオンおよび塩素イオンは、陽極 4 に電氣的に引き付けられて陰イオン交換膜 A<sub>2</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>6</sub> を通過し、小室 8 B、8 D、および 8 F のそれぞれに対して陽極 4 側に位置する小室 8 A、8 C、および 8 E に移動する。そして、陽イオン交換膜 C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>6</sub> を通過できる水素イオンは、陰極 6 に電氣的に引き付けられて陽イオン交換膜 C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>6</sub> を通過し、小室 8 B、8 D、および 8 F のそれぞれに対して陰極 6 側に位置する小室 8 C、8 E、および 8 G に移動する。

【0043】

一方、前記陽イオンおよび陰イオンのうち、硫酸イオンは、前記硝酸イオンおよび塩素イオンに比較して陰イオン交換膜 A<sub>2</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>6</sub> を透過し難く、また、アルミニウムイオン、鉄イオン、三価クロムイオンなどは陽イオン交換膜 C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>6</sub> を通過し難いので、前記硫酸イオンおよびアルミニウムイオン、鉄イオン、三価クロムイオンなどは、小室 8 B、8 D、および 8 F 内部に残存する。

【0044】

したがって、小室 8 A、8 C、8 E、および 8 G においては、高純度の硝酸および塩酸が高濃度で得られ、小室 8 B、8 D、および 8 F には、硫酸アルミニウムおよび硫酸第二鉄などの非アルカリ性金属の硫酸塩が生成する。小室 8 A、8 C、8 E、および 8 G において回収された硝酸および塩酸は、酸性処理液として再利用できる。

【0045】

電気透析槽 2 においては、イオン交換膜として通常の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜のみを使用し、水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加して電気透析する方法とは異なり、陽イオン交換層と陰イオン交換層とを積層したバイポーラ膜のような特殊でしかも高価なイオン交換膜を必要としない。したがって、前記電気透析法は膜コストが安い。

【0046】

また、前記酸性処理液に水酸化ナトリウムなどのアルカリを添加して電気透析する場合に比較して、理論分解電圧が低くて済むから、電力消費量が少ない。

【 0 0 4 7 】

更に、酸性領域で電気透析を行なう故に、電気透析槽 2 内において水酸化カルシウムなどの析出が起こることはないから、イオン交換膜が破損することは殆どない。

【 0 0 4 8 】

#### 1. 実施形態 1

次に、アルミニウムウェブの表面を粗面化して平版印刷版用支持体を製造する粗面化処理装置の一部を構成する電解粗面化処理装置において、本発明に係る酸性処理液の処理方法を適用した例について説明する。

【 0 0 4 9 】

前記電解粗面化処理装置の一例を図 2 に示す。図 2 において、図 1 と同一の符号は、前記符号が図 1 において示す要素と同一の要素を示す。

【 0 0 5 0 】

図 2 に示すように、前記電解粗面化処理装置は、アルミニウムウェブ W を電解粗面化する電解粗面化部 2 0 と、電解粗面化部 2 0 から抜き出された酸性電解液を一時貯留する電解液循環槽 3 0 と、電解液循環槽 3 0 から抜き出された酸性電解液に硫酸を添加する硫酸添加槽 4 0 と、硫酸添加槽 4 0 において硫酸を添加した酸性電解液を電気透析し、主に硝酸を含有する回収液と、主に硫酸アルミニウムを含有する脱酸液とに分離して前記回収液を電解液循環槽 3 0 に戻す電気透析装置 1 0 とを有する。

【 0 0 5 1 】

電解粗面化部 2 0 は、図 2 に示すように、水平方向に沿って伸びる軸線の回りに回転してアルミニウムウェブ W を送る円柱状のウェブ送りドラム 2 2 と、上面が開口した略直方体状であり、ウェブ送りドラム 2 2 を収容するウェブ送りドラム収容部 2 4 A を内部に備え、酸性電解液を内部に収容する交流電解槽 2 4 とを備えている。

【 0 0 5 2 】

ウェブ送りドラム収容部 24 A の開口部は、交流電解槽 24 の上縁より下方に位置している。

## 【0053】

ウェブ送りドラム収容部 24 A の内壁面は、ウェブ送りドラム 22 と同心の円筒面状に形成され、しかも、ウェブ送りドラム 22 を囲むように、部分円筒状の円筒電極 26 A が設けられている。交流電解槽 24 の上方には、アルミニウムウェブ W に当接しつつ回転する給電ローラ 26 B が設けられている。アルミニウムウェブ W を挟んで給電ローラ 26 B の反対側には、アルミニウムウェブ W を下方から受けるウェブ受けローラ 28 A が設けられている。円筒電極 26 A と給電ローラ 26 B とは交流電源 AC に接続され、交流電源 AC からの交流電流をアルミニウムウェブ W に印加する機能を有する。

## 【0054】

交流電解槽 24 の上方には、給電ローラ 26 B およびウェブ受けローラ 28 の間を通過したアルミニウムウェブ W を交流電解槽 24 内部に案内する入口側案内ローラ 28 B、および交流電解槽 24 内部を通過したアルミニウムウェブ W を交流電解槽 24 の外部に案内する出口側案内ローラ 28 C とが設けられている。

## 【0055】

交流電解槽 24 におけるウェブ送りドラム収容部 24 A の外側には、ウェブ送りドラム収容部 24 A の上端開口部から溢流した酸性電解液を受ける酸性電解液受け部 24 B が設けられている。酸性電解液受け部 24 B の底面には、酸性電解液受け部 24 B に溜まった酸性電解液を交流電解槽 24 の外部に抜き出す酸性電解液抜き出し管路 32 が設けられている。

## 【0056】

図 2 に示すように、電解粗面化部 20 の下方には、酸性電解液抜き出し管路 32 から抜き出された酸性電解液を一時貯留する電解液循環槽 30 が設けられている。電解液循環槽 30 の内部には、アルミニウムイオンの濃度を測定するアルミニウムイオン濃度計 30 A が設けられている。アルミニウムイオン濃度計としては、アルミニウムイオンの濃度の測定に通常使用されるものが挙げられ、具体的には、溶液中における電気伝導度または音速の変化を検出してアルミニウムイオ

ンの濃度を測定するものなどが挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

電解液循環槽 3 0 の底面近傍には、電解液循環槽 3 0 内の酸性電解液を交流電解槽 2 4 に戻す酸性電解液戻り管路 3 4、および前記酸性電解液を硫酸添加槽 4 0 に移送する酸性電解液移送管路 3 6 が接続されている。酸性電解液戻り管路 3 4 には酸性電解液を交流電解槽 2 4 に向かって移送するポンプ P 1 が介装され、酸性電解液移送管路 3 6 には酸性電解液を硫酸添加槽 4 0 に向かって移送するポンプ P 2 が介装されている。電解液循環槽 3 0 には、更に、前記酸性電解液に硝酸を補充する硝酸補充管路 3 8 が設けられている。

## 【 0 0 5 8 】

硫酸添加槽 4 0 には、硫酸を添加する硫酸添加管路 4 2 と、硫酸添加槽 4 0 において硫酸を添加した酸性電解液を電気透析装置 1 0 に移送する硫酸添加電解液移送管路 4 4 とが設けられている。硫酸添加電解液移送管路 4 4 には、ポンプ P 3 が介装されている。

## 【 0 0 5 9 】

電気透析装置 1 0 は、図 1 に示す通りの構成を有し、前記酸性電解液を、希硝酸を主成分とする回収液と、硫酸アルミニウムを主成分とする脱酸液とに分離する電気透析槽 2 と、前記回収液を一時貯留する回収液貯留槽 1 6 と、電気透析槽 2 と回収液貯留槽 1 6 および電解液循環槽 3 0 とを接続する回収液取出し管路 1 2 と、前記脱酸液を電気透析槽 2 から取り出す脱酸液取り出し流路 1 4 とを備える。回収液取出し管路 1 2 は、途中において、回収液貯留槽 1 6 に至る管路と電解液循環槽 3 0 に至る管路とに分かれ、前記分岐部に三方弁 V が介装されている。そして、回収液取出し管路 1 2 は、三方弁 V により、電気透析槽 2 から回収液貯留槽 1 6 に至る管路および電気透析槽 2 から電解液循環槽 3 0 に至る管路の何れか一方に切り替えられる。回収液貯留槽 1 6 には、回収液中の硝酸の濃度を測定する濃度計 1 6 A が設けられている。濃度計 1 6 A としては、例えば水素イオン濃度計などが使用できる。三方弁 V による流路の切替は、たとえば濃度計 1 6 A からの信号により行なわれる。

## 【 0 0 6 0 】



回収液貯留槽 1 6 には、内部に貯留された回収液を電気透析槽 2 に供給する回収液供給管路 1 8 が接続されている。回収液供給管路 1 8 には、ポンプ P 4 が介装されている。

## 【 0 0 6 1 】

電気透析槽 2 においては、図 2 に示すように、小室 8 B、8 D、および 8 F の底面に硫酸添加電解液移送管路 4 4 が接続され、天井面に、脱酸液取出し管路 1 4 が接続されている。一方、小室 8 A、8 D、8 E、8 G の底面には、回収液供給管路 1 8 が接続され、天井面には回収液取り出し管路 1 2 が接続されている。

## 【 0 0 6 2 】

図 2 に示す電解粗面化処理装置の作用について以下に説明する。

## 【 0 0 6 3 】

電解液循環槽 3 0 中の酸性電解液を、酸性電解液戻り管路 3 4 を通じて交流電解槽 2 4 におけるウェブ送りドラム収容部 2 4 A の底面に供給すると、前記酸性電解液は、ウェブ送りドラム収容部 2 4 A に収容された円筒電極 2 6 A とウェブ送りドラム 2 2 の外壁面との間の流路を上昇し、ウェブ送りドラム収容部 2 4 A の上端開口部から酸性電解液受け部 2 4 B に向かって溢流して酸性電解液受け部 2 4 B 内に溜まる。酸性電解液受け部 2 4 B 内に溜まった酸性電解液は、酸性電解液抜き出し管路 3 2 を通って電解液循環槽 3 0 に戻る。

## 【 0 0 6 4 】

このように酸性電解液を、交流電解槽 2 4 と電解液循環槽 3 0 との間を循環させつつ、円筒電極 2 6 A と給電ロール 2 6 B とに交流電流を印加してウェブ送りローラ 2 2 によりアルミニウムウェブ W を図 2 における右方から左方に向かって送ることにより、アルミニウムウェブ W の表面が交流電解されて粗面化される。

## 【 0 0 6 5 】

電解液循環槽 3 0 内の酸性電解液は、また、酸性電解液移送管路 3 6 を通って硫酸添加槽 4 0 に移送され、硫酸添加槽 4 0 において、アルミニウムイオン濃度計 3 0 A によって測定されたアルミニウムイオン濃度に見合った量の硫酸が添加される。硫酸添加槽 4 0 において硫酸を添加した後の酸性電解液中の硫酸濃度は、例えばバリウム塩を添加して生成する硫酸バリウムの沈殿量を測定することに

より測定できる。

【0066】

硫酸添加槽40において硫酸を添加された酸性電解液は、硫酸添加電解液移送管路44を通して電気透析槽2の小室8B、8D、および8Fにおける下方に供給される。

【0067】

一方、小室8B、8D、および8Fに隣接する小室8A、8C、8E、および8Gには、回収液貯留槽16内部の回収液が、回収液供給管路18を通して供給される。

【0068】

ここで、小室8Aと小室8Bとを仕切る陰イオン交換膜 $A_2$ 、小室8Cと小室8Dとを仕切る陰イオン交換膜 $A_4$ 、および小室8Eと小室8Fとを仕切る陰イオン交換膜 $A_6$ は、何れも酸性電解液中の硝酸イオンは透過するが、硫酸イオンは透過しない。また、小室8Bと小室8Dとを仕切る陽イオン交換膜 $C_2$ 、小室8Dと小室8Eとを仕切る陽イオン交換膜 $C_4$ 、および小室8Fと小室8Gとを仕切る陽イオン交換膜 $C_6$ は、何れも酸性電解質中の水素イオンは透過するが、アルミニウムイオンは透過しない。

【0069】

したがって、小室8B、8D、および8F中の陰イオンのうち、硝酸イオンは、それぞれ陽極4に引き付けられて陰イオン交換膜 $A_2$ 、 $A_4$ 、および $A_6$ を透過し、小室8A、8C、および8Eに移動するが、硫酸イオンは、小室8B、8D、および8Fの内部に残存する。同様に、小室8B、8D、および8F中の陽イオンのうち、水素イオンは、陰極6に引き付けられて陽イオン交換膜 $C_2$ 、 $C_4$ 、および $C_6$ を透過し、小室8C、8E、および8Gに移動するが、アルミニウムイオンは、小室8B、8D、および8Fの内部に残存する。

【0070】

したがって、小室8B、8D、および8Fにおいては、供給された酸性電解液から硝酸が除去され、硫酸アルミニウムを主成分とする脱酸液が残存する。

【0071】

一方、回収液貯留槽 16 に予め純水または希硝酸を貯留しておき、前記純水または希硝酸を、回収液供給管路 18 を通して小室 8A、8C、8E、8F に供給すると、陰イオン交換膜  $A_2$ 、 $A_4$ 、および  $A_6$  を透過して小室 8A、8C、および 8E に移動した硝酸イオン、および陽イオン交換膜  $C_2$ 、 $C_4$ 、および  $C_6$  を透過し、小室 8C、8E、および 8G に移動した水素イオンは、前記純水または希硝酸に吸収され、硝酸の濃度が上昇した回収液が生成する。

【0072】

このようにして、酸性電解液は、回収液と脱酸液とに分離される。

【0073】

ここで、三方弁 V を、回収液取出し管路 12 が電気透析槽 2 と回収液貯留槽 16 とを結ぶ流路を形成する位置に切り替えると、前記回収液は、回収液取出し管路 12 を通って回収液貯留槽 16 に貯留される。

【0074】

濃度計 16A は、回収液貯留槽 16 に貯留された回収液中の硝酸の濃度が所定の値に達したことを検知したら、三方弁 V を駆動するモータ（図示せず。）に三方弁 V を切り替える旨の指令を出力する。前記モータは、前記指令を受けると、回収液取出し管路 12 が電気透析槽 2 と電解液循環槽 30 とを結ぶ流路を形成するように、三方弁 V を切り替える。

【0075】

上記のように三方弁 V を切り替えると、前記回収液は、電解液循環槽 30 に導入される。ここで、前記回収液は、アルミニウムイオンを殆ど含まないので、電解液循環槽 30 への前記回収液の流入速度を調節することにより、電解液循環槽 30 中の酸性電解液におけるアルミニウムイオンの濃度を一定に保つことができる。

【0076】

一方、小室 8B、8D、および 8F においては生成した脱酸液は、脱酸液取出し管路 14 を通して回収される。

【0077】

このように、前記電解粗面化処理装置においては、電解粗面化部 20 で使用さ

れた酸性電解液を回収して硫酸を添加し、電気透析を行なって高純度の硝酸である回収液と、硝酸が殆ど除去された脱酸液とに分離し、前記回収液を電解粗面化部 2 0 で再利用しているから、電解粗面化部 2 0 における硝酸使用量を大幅に節減でき、しかも、交流電解槽 2 4 中の酸性電解液にアルミニウムイオンが蓄積することがない。

【0078】

また、電気透析装置 1 0 において使用する陽イオン交換膜および陰イオン交換膜は、何れも、バイポーラ膜のような高価で特殊な膜ではなく、通常のものであるから、膜コストが安い。

【0079】

更に、酸性条件下で電気透析を行なっているから、理論分解電圧が低く、したがって、電力消費量が少ない。

【0080】

加えて、前記酸性電解液中に溶解する金属イオンは、アルミニウムウェブ W に由来するアルミニウムイオンが殆どであり、アルミニウムウェブ W には、通常、純アルミニウムが使用される。また、硫酸添加槽 4 0 においては、酸性電解液中のアルミニウムイオン濃度に見合った量の硫酸を添加する。したがって、電気透析装置 1 0 において回収される脱酸液中の硫酸アルミニウムは純度が高いから、そのまま水処理用凝集剤として使用できる。

【0081】

したがって、前記電解粗面化処理装置においては、廃棄物の発生は殆どない。

【0082】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0083】

(実施例 1)

図 2 に示す電解粗面化処理装置を用いてアルミニウムウェブを電解粗面化し、同時に、硝酸使用量およびランニングコストについて評価した。電解粗面化条件は以下の通りであった。

【0084】

アルミニウムウェブの幅： 1000mm  
 アルミニウムウェブ送り速度： 60m/min  
 酸性電解液： 硝酸濃度 … 10g/リットル  
 アルミニウムイオン濃度… 5g/リットル

結果を表1に示す。

【0085】

(比較例1)

図2における電解粗面化部20と同様の電解粗面化装置を用い、実施例1と同様の電解粗面化条件で電解粗面化を行ないつつ、酸性電解液の一部を連続的に取り出して水酸化ナトリウム水溶液で中和し、生成した水酸化アルミニウムを凝集・沈殿により除去し、電気透析によって硝酸を回収した。前記電気透析においては、図3に示すように、陽イオン交換膜Cとバイポーラ型イオン交換膜BPと陰イオン交換膜Aとにより内部が区画された電気透析槽を使用した。硝酸使用量およびランニングコストについての評価結果を表1に示す。

(比較例2)

電解粗面化装置の外部に取り出した酸性電解液に硫酸を添加することなく、電気透析を行なった以外は、実施例1と同様に電解粗面化および電気透析を実施して、硝酸使用量およびランニングコストについて評価した。結果を表1に示す。

(比較例3)

図2における電解粗面化部20と同様の電解粗面化装置を用い、実施例1と同様の電解粗面化条件で電解粗面化を行ないつつ、酸性電解液の一部を連続的に取り出して水で希釈して同時に硝酸を追加し、アルミニウムイオンおよび硝酸の濃度を一定に保持した。そして、前記酸性電解液の一部を電解粗面化装置に戻し、残りを廃水として排出した。硝酸使用量およびランニングコストについての評価結果を表1に示す。

【0086】

【表 1】

	アルミニウムイオン 除去方法	硝酸回収方法	硝酸消費量 (g/m <sup>2</sup> )	ランニング コスト
実施例 1	硫酸添加後電気透析	硫酸添加後電気透析	5	低
比較例 1	中和・凝集・電気透析	電気透析	5	高
比較例 2	電気透析	電気透析	15	高
比較例 3	水で希釈	なし	20	高

## 【0087】

表 1 に示すように、平面印刷版の製造における電解粗面化工程において、本発明の酸性処理液の処理方法を用いて酸性電解液の循環・再利用を行なった場合には、前記酸性電解液を水酸化ナトリウムで中和し、生成した水酸化アルミニウムを凝集させて除去し、上澄み液を電気透析した場合（比較例 1）、前記酸性電解液に硫酸を添加することなく電気透析した場合（比較例 2）、および前記酸化電解液を水で希釈し、硝酸を追加した場合（比較例 3）の何れと比較しても、硝酸の消費量を大幅に低減できるだけでなく、ランニングコストも安くなることが判る。

## 【0088】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、廃液の排出量を大幅に削減でき、しかもアルミニウムイオンなどの金属イオンも効果的に除去でき、しかも硝酸や塩酸の使用量を大幅に削減できる酸性処理液の処理方法、前記処理方法の実施に好適に使用される処理装置、および電解粗面化工程を有し、前記電解粗面化工程において前記酸性処理液の処理方法を適用することにより、酸性電解液を再利用し、酸性電解液の使用量を大幅に低減できる平版印刷版用支持体の製造方法が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

図 1 は、本発明における脱塩工程において使用される電気透析槽の一例を示す

概略断面図である。

【図 2】

図 2 は、平版印刷版用支持体に使用されるアルミニウムウェブの表面を粗面化処理する粗面化処理装置の一部を構成する電解粗面化処理装置において、本発明に係る酸性処理液の処理方法を適用した例を示す概略図である。

【図 3】

図 3 は、比較例 1 において使用した電気透析槽の構造の概略を示す概略断面図である。

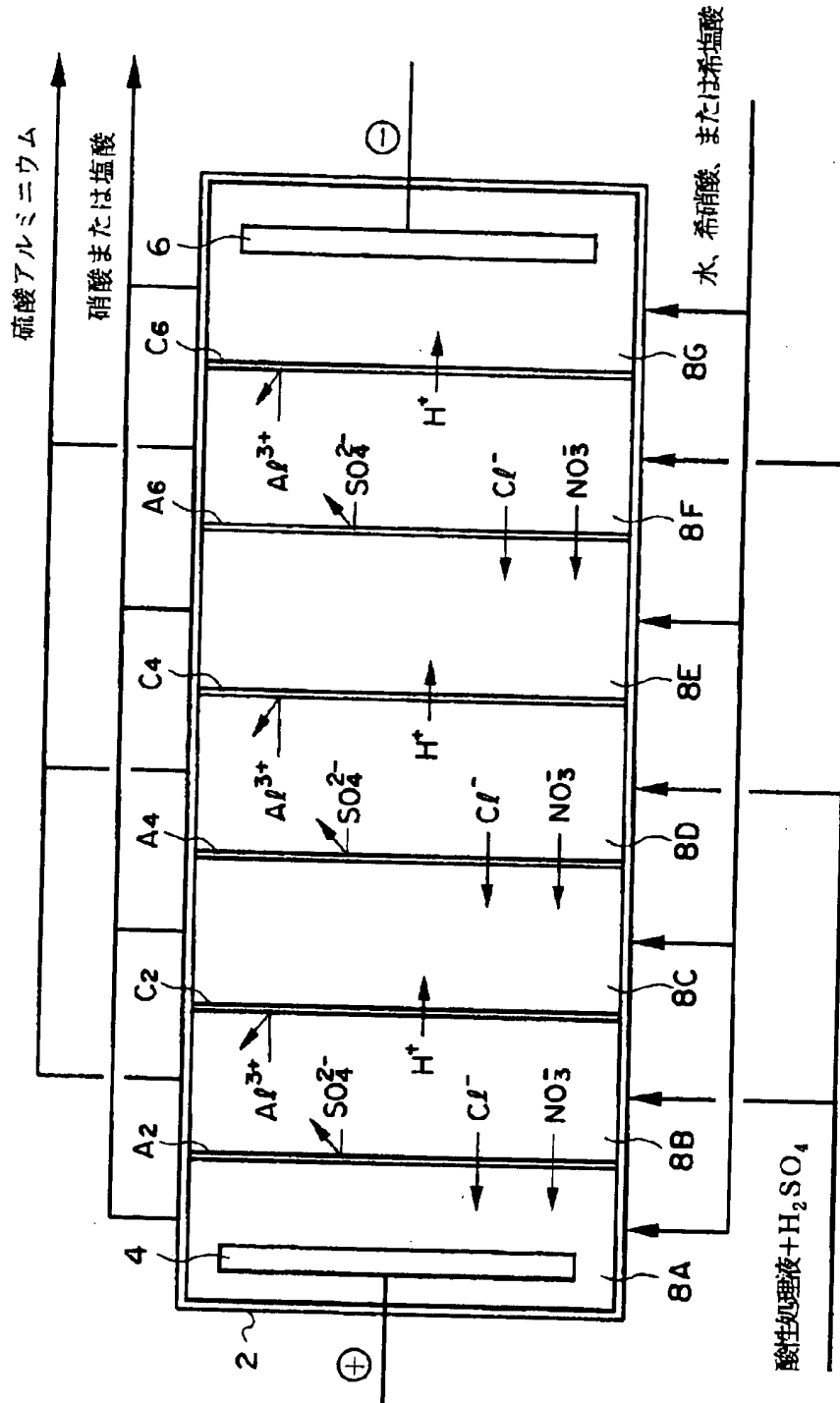
【符号の説明】

2	電気透析槽
4	陽極
6	陰極
10	電気透析装置
20	電解粗面化部
30	電解液循環槽
40	硫酸添加槽
A <sub>2</sub>	陰イオン交換膜
A <sub>4</sub>	陰イオン交換膜
A <sub>6</sub>	陰イオン交換膜
C <sub>2</sub>	陽イオン交換膜
C <sub>4</sub>	陽イオン交換膜
C <sub>6</sub>	陽イオン交換膜

【書類名】

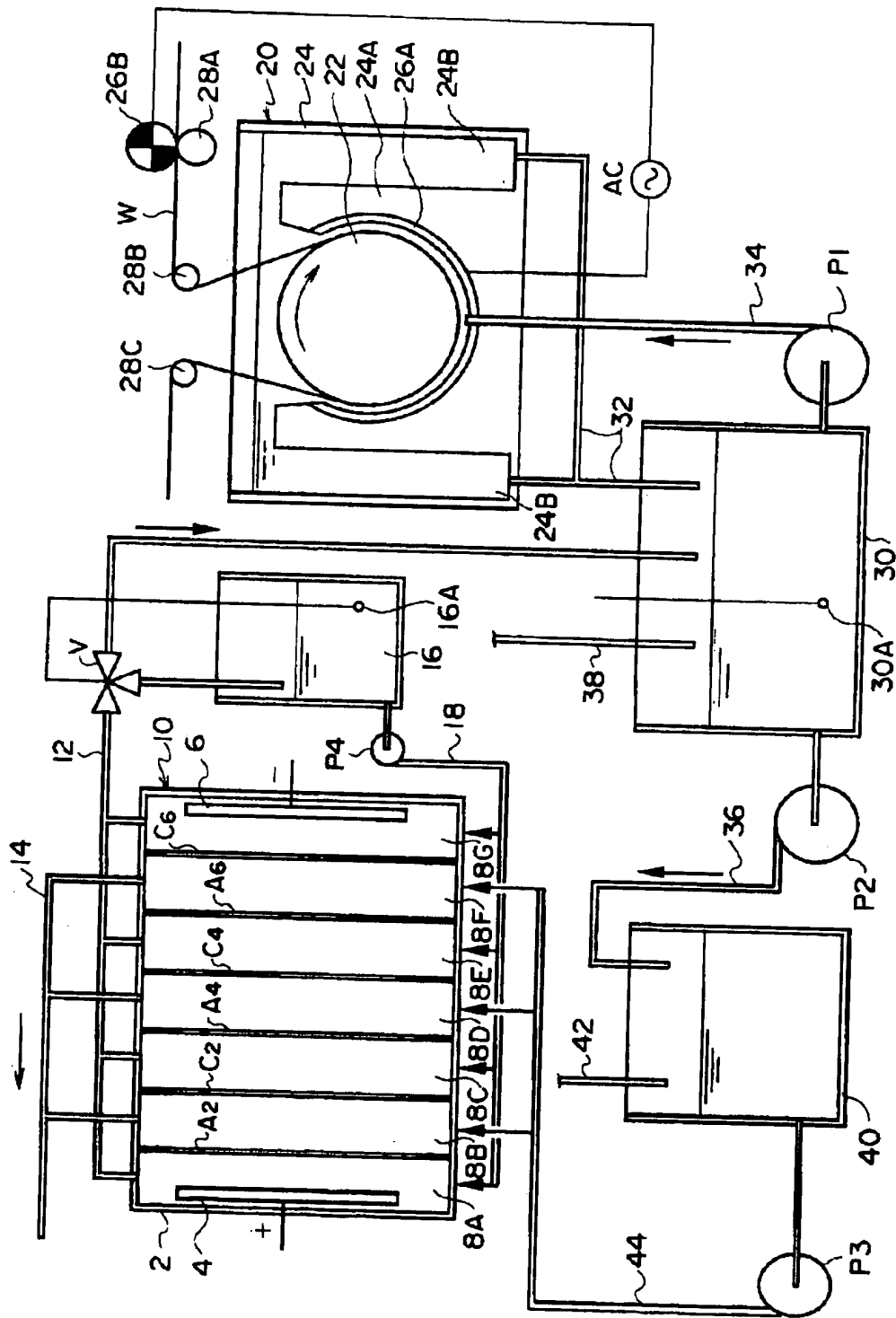
図面

【図 1】

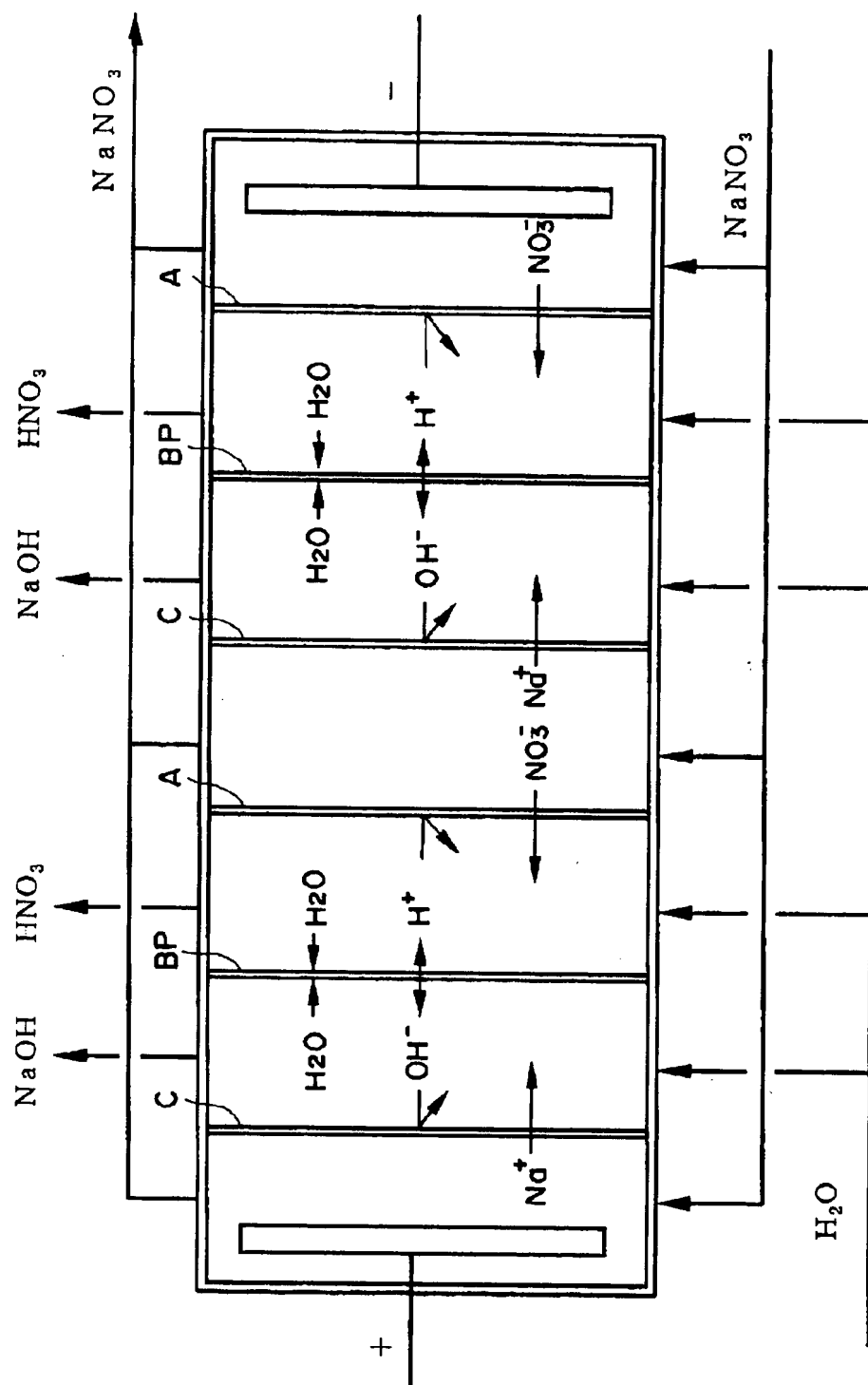




【図2】



【図 3】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    廃液の排出量を大幅に削減でき、金属イオンも効果的に除去でき、しかも硝酸の使用量を大幅に削減できる酸性処理液の処理方法、前記処理方法の実施に使用される処理装置、前記酸性処理液の処理方法を適用した平版印刷版用支持体の製造方法の提供。

【解決手段】 硝酸および塩酸の少なくとも一方、および非アルカリ性金属イオンを含有する酸性処理液に、前記非アルカリ性金属イオンの含有量に対応する量の硫酸を添加し、前記非アルカリ性金属の硫酸塩を生成させる硫酸添加工程と、前記硫酸添加工程において硫酸を添加した前記酸性処理液から、前記硫酸塩を分離し、残りの酸性処理液を回収する酸性処理液回収工程とを有する酸性処理液の処理方法、処理装置、平版印刷版用支持体の製造方法。

【選択図】                      図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社